

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087433 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B41M 5/28, 5/30, 5/34 Tokyo (JP). 木村 義英 (KIMURA, Yoshihide) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社商品研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004667
- (22) 国際出願日: 2004年3月31日 (31.03.2004) (74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル7階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-095944 2003年3月31日 (31.03.2003) JP
特願2003-174132 2003年6月18日 (18.06.2003) JP
特願2003-335594 2003年9月26日 (26.09.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊達 隆 (DATE, Takashi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社商品研究所内 Tokyo (JP). 夏井 純平 (NATSUI, Junpei) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社商品研究所内 Tokyo (JP). 緑川 佳美 (MIDORIKAWA, Yoshimi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社商品研究所内 Tokyo (JP). 永井 龍夫 (NAGAI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社商品研究所内
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: A heat-sensitive recording material comprising a supporting body and a heat-sensitive recording layer which is formed on the supporting body and mainly contains a colorless or pale basic leuco dye and a developer is characterized in that the heat-sensitive recording layer contains an acrylic polymer obtained by copolymerizing, as the monomeric component, an alkyl acrylate, an alkyl methacrylate and a vinyl silane, and a colloidal silica having a chain structure.

(57) 要約: 本発明は、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体であり、前記コロイダルシリカが鎖状構造を有する感熱記録体である。

1

明 細 書

感熱記録体

技術分野

本発明は、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特にハンディターミナル用紙や配送伝票など屋外での使用に適した耐水性が付与された感熱記録体に関する。

背景技術

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で利用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。また、各種用途においては印刷適性を備えることや、特に配送伝票等では捺印性も重要な品質である。

耐水性の改善に関しては、例えば特許文献1には、ポリビニルアルコール等の接着剤にイソシアナート系化合物を添加することが記載されているがまだ不十分である。一方、酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やスティッキングが発生することがあり、使用に際し

2

て問題がある。また、特許文献 2 では接着剤としてコロイダルシリカとアクリル系ポリマーとの複合体を用いること、特許文献 3 では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカを用いることが提案されているが、屋外での使用に足りる耐水性には及ばず、ヘッドカス付着も十分に抑えられるとは言い難い。

【特許文献 1】 特開昭 5 5 - 1 5 9 9 9 3 号公報

【特許文献 2】 特開平 9 - 2 0 7 4 3 5 号公報

【特許文献 3】 特開平 7 - 2 6 6 7 1 1 号公報

一方、特許文献 4 には、ビニルシランとアクリル系単量体を乳化重合して得た共重合体を含有する水性エマルジョンにコロイダルシリカを配合した耐水性コーティング組成物が記載されている。

【特許文献 4】 特公平 3 - 4 7 6 6 9 号公報

発明の開示

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で印字の際のカス付着が少なく、さらに捺印性を備えた感熱記録体を提供することを目的とする。

本発明では、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に単量体成分として少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有すること、また、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有し、該コロイダルシリカが鎖状構造を有すること、或いは、少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーと鎖状構造を有することコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体とすることにより、課題を解決するものである。

さらに、本発明では、前記アクリル系ポリマーが単量体成分としてアクリルニトリル、スチレンを含むものであることが有効である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顕色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、鎖状構造を有するコロイダルシリカ、填料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製し基材上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

本発明で用いられるコロイダルシリカとしては、その形状は制限されるものではないが、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させた球状タイプや、一次粒子である球状コロイダルシリカがある特定の個数、直列にあるいは一部分岐して数珠状につながった構造を有する鎖状タイプのものが好ましく使用される。これらは単独または併用することもできる。球状コロイダルシリカや鎖状コロイダルシリカの一次粒子の平均粒径は、5～50 nmのものからなることが好ましく、その平均粒径はアクリル系ポリマー粒子の平均粒径100に対して5～50の範囲のものが望ましい。また、鎖状コロイダルシリカの大きさ（長さ）は、レーザー散乱法で40～200 nmであることが好ましく、小さすぎると空隙率が低くなりヘッドカス、耐水性ともに十分な効果が得られにくいため、40 nm以上が望ましい。さらに、塗料安定性の観点からアニオン性のものが適しており、コロイド溶液のpHは約7～11のものが好ましく使用される。

本発明では特に鎖状コロイダルシリカが好ましく用いられる。本発明において優れた効果が得られる理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーは耐熱性が低く、印字時の熱によって容易に熔融しカス付着の原因になると考えられるが、感熱記録層にコロイダルシリカとともに含有されることによっ

てコロイダルシリカがアクリル系ポリマー粒子（以下、「アクリル粒子」ということがある。）を取り囲むように存在し、アクリル粒子への熱の伝達が効率良く遮られ、ヘッドカス付着が防止されると推測される。そして、本発明においては鎖状コロイダルシリカがアクリル粒子に結合する際に、その三次元的な立体構造によりアクリル粒子周囲に空隙が形成され断熱効果が高まることによって、アクリル粒子がいっそう溶融し難くなると考えられる。

一方、アクリル粒子が溶融した場合でも、鎖状コロイダルシリカを用いることにより生じた空隙部位に溶融物が吸収されると考えられ、ヘッドカスの発生を著しく抑制しているものと推測される。鎖状コロイダルシリカによるこの空隙形成作用は、同時に朱肉インク等の吸収性と保持力を高めて、捺印性の向上にも寄与すると考えられる。

また、感熱記録層の空隙率が高まることにより、擬似的な空気の層が水の浸透を妨げ、かつ適度に鎖状構造が絡み合い水に溶解し難くなることにより、さらに高い耐水性をも付与し得るものと考えられる。

本発明で用いられる鎖状コロイダルシリカは、国際公開WO 00/15552号に開示されたものが好ましい。すなわち、平均粒子径10～80nmの球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径（ D_1 nm）と球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径（窒素吸着法（BET法）による測定粒子径 D_2 nm）の比 D_1/D_2 が3以上であって、この D_1 は50～500nmであり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつながった鎖状コロイダルシリカ粒子が液状媒体中に分散されてなる SiO_2 濃度1～50重量%の安定なシリカゾルを形成しているものを使用することが好ましい。この鎖状コロイダルシリカゾルは、以下の（a）、（b）、（c）及び（d）の各工程を経ることにより得られる。

（a）工程に用いられる活性珪酸のコロイド水溶液は、珪酸及び粒子径3

nm未満の珪酸の重合体粒子が共存する液であり、公知の方法により容易に得られる。好ましい活性珪酸のコロイド水溶液は、水溶性珪酸塩、例えば $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但し、Mはアルカリ金属原子を表し、Oは酸素原子を表す。) モル比が2～4程度の水ガラスの希釈水溶液を陽イオン交換処理することにより得られ、通常0.5～5重量%を含有し、pH6以下、好ましくは2～6であるものが用いられる。そしてこのpHは、上記水ガラス水溶液を陽イオン交換処理する際、その中の陽イオンの一部を残存させることによっても、あるいはその中の陽イオンの全部又は一部を除いた後、得られた活性珪酸のコロイド水溶液に少量のアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基などを加えることによっても容易に調節することが出来る。この活性珪酸のコロイド水溶液は不安定であって、ゲル化し易い性質を有するので調製直後のものが好ましい。目的とするシリカゾルが得られる限り、この活性珪酸のコロイド水溶液は、他の成分を含有していてもよく、そして微量の陽イオン、陰イオンを含有していてもよい。

(a) 工程に用いられる平均粒子径3～8nmの酸性シリカゾルの粒子径は窒素吸着法で測定するのが困難であり、一般的にシアーズ法が採用されている。

窒素吸着法ではシリカゾルを乾燥して、その粉末の比表面積を窒素吸着法により測定するものであるが、平均粒子径が小さい場合には乾燥時にコロイダルシリカ粒子同志の結合が起こり、比表面積が低下することから真の値を測定することが困難となる。シアーズ法は、アナリティカル ケミストリー (Analytical Chemistry) 第28巻12号(1956年)第1981頁記載のシアーズ滴定法で、液の状態で測定されるので、真の値を測定することが出来る。

この平均粒子径3～8nm、 SiO_2 濃度0.5～10重量%、pH2～6である酸性シリカゾルは、従来から知られている任意の方法、例えば、米

国特許第 B 2 6 8 0 7 1 号、同第 2 9 0 0 3 4 8 号、特公平 4 - 5 5 1 2 7 号等の明細書に記載の方法で造られたものでよく、動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) とシアーズ法粒子径により測定された粒子径 (D_3) との比 D_1 / D_3 の値が 5 未満のものであれば、そのコロイダルシリカ粒子の形状は球状でも非球状でもよい。けれども均質な鎖状シリカゾルを得るためには動的光散乱法による測定粒子径の小さい球状のシリカゾルを用いるのが好ましい。この酸性シリカゾルはアルカリ性シリカゾルを陽イオン交換処理することにより得られ、pH はアルカリ性シリカゾルを陽イオン交換処理する際、その中の陽イオンの一部を残存させることによっても、あるいはその中の陽イオンの全部又は一部を除いた後、得られた酸性シリカゾルに少量のアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基などを加えることによっても容易に調節することが出来る。この酸性シリカゾルは市販品を使用することが出来る。

(a) 工程において pH が 2 ~ 6 である活性珪酸のコロイド水溶液又は平均粒子径が 3 ~ 8 nm の酸性シリカゾルに水溶性の II 価又は III 価の金属の塩が単独又は混合物として、好ましくはその水溶液として加えられる。この添加される II 価又は III 価の金属の塩の量は、金属酸化物 (II 価の金属の塩の場合は MO とし、III 価の金属の塩の場合は M_2O_3 とする。但し、M は II 価又は III 価の金属原子を表し、O は酸素原子を表す。) として、上記活性珪酸のコロイド水溶液中又は酸性シリカゾル中の SiO_2 に対し 1 ~ 10 重量%となる量である。また、この添加は攪拌下に行うのがよく、混合温度及び時間には制限が無く、2 ~ 50 °C で 5 分 ~ 1 時間程度でよい。加えられる II 価又は III 価の金属の塩としては、Ca、Mg、Sr、Ba、Zn、Sn、Pb、Ni、Co、Fe、Al、In、Y、Ti などの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、スルファミン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩などの無機酸塩及び有機酸塩が挙げられる。

(b) 工程では、上記 (a) 工程により得られた混合液 (a) に平均粒子径

10～80 nm、pH 2～6の酸性球状シリカゾルが加えられる。この平均粒子径（窒素吸着法により測定される粒子径 D_2 nm）が10～80 nm、pH 2～6の酸性球状シリカゾルは水ガラスやアルキルシリケートを原料として従来から知られている任意の方法で造られたものでよく、工業材料として市販されているものを使うことが出来る。市販されているシリカゾルがアルカリ性の場合には、このアルカリ性ゾルを陽イオン交換処理をすることにより容易に酸性シリカゾルを得ることが出来る。このシリカゾルは SiO_2 濃度10～50重量%のものを用いることが出来る。このシリカゾルは通常動的光散乱法による測定粒子径 D_1 と D_2 の比 D_1/D_2 値が2未満であり、出来るだけこの値の小さいものを用いるのが好ましい。このシリカゾルの添加は、(a)工程の終了後なるべく早く、そして、攪拌下に行うのが好ましい。また、この混合の温度及び時間には特に制限はなく、2～50℃で5分～1時間程度でよい。

(b)工程において添加される平均粒子径10～80 nmの酸性球状シリカゾルの量は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量(A)と(a)工程により得られた混合液(a)に由来するシリカ含量(B)の比 A/B (重量比)が5～100、かつ(b)工程により得られる混合液(b)中の全シリカ含量($A+B$)が SiO_2 濃度として5～40重量%となる量である。

(c)工程では、上記(b)工程により得られた混合液(b)にアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又は水溶性珪酸塩が加えられる。この添加は、(b)工程の終了後なるべく早く、そして、攪拌下に行うのが好ましい。また、この混合の温度及び時間には特に制限がなく、2～50℃で5分～1時間程度でよい。加えられるアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基又は水溶性珪酸塩は(b)工程により得られた液と均一に混合されるのが好ましく、直接又は水溶液として添加される。アルカリ金属水酸化物としては、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化物が挙げられる。水溶性有機塩

基としてはテトラエタノールアンモニウム水酸化物、モノメチルトリエタノールアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム水酸化物などの第4級アンモニウム水酸化物類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピペラジン、モルホリンなどのアミン類などが挙げられる。また、水溶性珪酸塩としては珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、前記の第4級アンモニウム水酸化物の塩基成分からなる第4B級アンモニウムシリケートなどが例示される。これらアルカリ金属水酸化物、水溶性有機塩基、水溶性珪酸塩等は混合して用いてもよい。

(c)工程において上記アルカリ金属水酸化物、有機塩基又は水溶性珪酸塩の添加量は(c)工程により得られる混合液(c)のpHが7~11となる量である。このアルカリ金属水酸化物のアルカリ金属原子又は有機塩基の分子をMで表せば加えられるアルカリ金属水酸化物、有機塩基又は水溶性珪酸塩の量は、(c)工程により得られる混合液(c)中のシリカ含量に対して(c)工程により得られる液中のアルカリ金属又は有機塩基の量が $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ モル比で50~800となる量である。

(d)工程では、上記(c)工程により得られた混合液(c)が加熱される。この加熱は100~200℃で行われ、加熱時間は0.5~50時間程度必要である。また、この加熱は、上記液の攪拌下に行うのが好ましく、そしてなるべく水の蒸発の起こらない条件下に行うのが好ましい。

混合液(c)を加熱する際、攪拌での単位体積当たりの所要動力は0.01~5kW/m³が必要である。特に単位体積当たりの所要動力を0.01~0.10kW/m³とすると、シリカゾル中のウェットシリカゲルの生成を抑制することが出来て好ましい。

この加熱によって球状コロイダルシリカ粒子(粒子径D₂)とその球状コロイダルシリカ粒子を接合するシリカが脱水縮合反応により結合し、一平面のみでつながり、動的光散乱法により測定される粒子径(D₁)が50~5

00 nmで D_1/D_2 値が3以上の鎖状コロイダルシリカ粒子が生成する。

従って得られた液はシリカゾルであるが、 SiO_2 濃度は通常5～40重量%であり、濃度の低い場合には更に濃縮することが出来る。この際、濃縮シリカゾル中に存在してはシリカゾルの安定化の妨げになる量又はそれ以上の陰イオンを(d)工程により得られたシリカゾルから除くことが好ましい。この除去には限外濾過膜や逆浸透膜のような微細多孔性膜を用いる方法やイオン交換樹脂を用いる方法がある。(d)工程により得られたシリカゾル又はこの濃縮後のシリカゾルは、適宜アルカリ添加によるpH調整を行ってもよい。

上記(d)工程により得られたシリカゾル又はこれから適当量の陰イオンや陰イオンと水が除かれたシリカゾルは、 SiO_2 濃度10～50重量%であり、室温で数 $mPa \cdot s \sim 1000 mPa \cdot s$ 程度の粘度を有し、そしてpH8～11を示す。本発明ではpH6以上であることが望ましい。このシリカゾル中には陰イオンが100～2000 ppm含まれているが、極めて安定である。またこのシリカゾルは SiO_2/M_2O (但し、Mはアルカリ金属原子又は有機塩基を表し、Oは酸素原子を表す。)モル比50～800となる量のアルカリ金属イオン、有機塩基が含まれ、更にII価又はIII価の金属が金属酸化物に換算して SiO_2 に対して100～10000 ppm程度含まれる。

そしてこのシリカゾルのコロイダルシリカ粒子は、上記(d)工程によって既に形成された形状と大きさを保ち、上記シリカゾル中に存在するII価又はIII価の金属酸化物を含有している。これら化学分析は通常の方法により容易に行うことが出来る。このコロイダルシリカ粒子の動的光散乱法粒子径は、市販の装置によって容易に測定され、50～500 nmである。

また、本発明において、特に耐水性の面からは、コロイダルシリカをアクリル系ポリマー成分中に導入した複合粒子タイプも使用可能であるが、それ

よりもアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとはそれぞれ使用され含有されることが好ましい。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられ、複合粒子タイプの場合はアクリル粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合し、感熱記録層の接着剤（バインダー）として使用してもコロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着あるいは接近しにくくなり、成膜性が阻害されやすいが、両者がただ添加される場合は、コロイダルシリカは吸着のような状態でアクリル粒子に弱く結合し、アクリル粒子同士による成膜を妨げることがなく強固な膜が形成されるため、さらに耐水性が向上すると考えられる。また、良好な成膜性によって感熱記録層の強度が高まり、印刷適性も向上すると考えられる。

本発明で用いられるアクリル系ポリマーとしては、必須の単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるものが好ましく、必要に応じて乳化剤等を用いて、この共重合体を含有する水性エマルジョンとして使用することができる。

アクリル系ポリマーを構成する成分である単量体のうち、アクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもアクリル酸ブチルが好ましい。

メタクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもメタクリル酸メチルが好ましい。

ビニルシランとしては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニ

ルトリアセトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。中でもビニルトリメトキシシランが好ましい。

さらに、これらと共重合体できる他の単量体としては、スチレン、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリルニトリル、酢酸ビニル、飽和カルボン酸のビニルエステル等が挙げられる。中でも高強度の皮膜を形成するために、特にアクリルニトリルやスチレンを一部含有することが好ましい。また、これらを使用することにより良好な耐水性、印刷適性を得ることができる。

上記した各単量体の配合割合は、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの配合比が、アクリル酸アルキル100重量部に対してメタクリル酸アルキル10～900重量部、好ましくは20～500重量部である。ビニルシランは、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部である。また、他の単量体はそれぞれ、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して10～900重量部、好ましくは20～500重量部である。

これらの単量体を重合開始剤または乳化剤の存在下で乳化重合することによって共重合体を得ることができる。重合方法としては、単量体の仕込み方法に特に制限は無く、一括方式、回分方式、連続送込方式いずれでもよい。また、一部を先に重合した後、残部を連続的に送込する方式でもよい。重合開始剤、乳化剤としては特に限定されず通常のもので使用可能であり、例えば、脂肪酸アルカリ金属塩、アルキルエーテルカルボン酸アルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルスルホ酢酸アルカリ金属塩、 α -オレフィンス

ルホン酸アルカリ金属塩、高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等を使用することができる。

特に乳化剤の性質を備えた反応性モノマーである重合性乳化剤が望ましい。通常の乳化剤の性質を有する反応性モノマーであり、通常の乳化剤を使用した場合はイオン性であるため残存する乳化剤が染料と顕色剤との反応を触媒してしまい、感熱記録層塗液を着色させる可能性があるのに対して、重合性乳化剤を使用した場合は、乳化剤がアクリル系ポリマー中に取り込まれるため、感熱記録層塗液に悪影響を与えないと考えられる。このような重合性乳化剤としては、上記の性質を有するものであれば特に限定されないが、具体的にはアルキルアリルスルホサクシネートのアルカリ塩、ソジウム（グリセリン n -アルケニルサクシノイルグリセリン）ボラート、スルホプロピルマレイン酸モノアルキルエステルのアルカリ塩、アクリル酸またはメタクリル酸のポリオキシエチレンアルキルエステルが好適に挙げられる。使用量は、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましい。

アクリル系ポリマーの配合量としては、感熱記録層100重量部（以下重量部は固形換算とする）に対して0.1～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは0.1～30重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリルエマルジョン100重量部に対して1～500重量部が好ましく、より好ましくは10～300重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定

性に問題が出やすい。

さらに高い耐水性を求める場合は、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカに架橋剤を含有して感熱記録層を設けた後、この感熱記録層を30℃以上60℃以下の条件で24時間以上加熱処理することもできる。

本発明で用いられる顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3,4'-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、特開平8-59603号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1,5'-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4'-ビス[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3'-ビス[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2,2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2,2'-チオビス

(4-tert-オクチルフェノール)、国際公開WO 97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、国際公開WO 02/081229号あるいは特開2002-301873号公報記載の化合物、またN, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、p-クロロ安息香酸、没食子酸ステアリル、ビス[4-(n-オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸亜鉛]2水和物、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸の芳香族カルボン酸、およびこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらにはチオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独または2種以上混合して使用することもできる。中でもジヒドロキシスルホン化合物や、国際公開WO 97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホンが好ましく用いられ、ジフェニルスルホン架橋型化合物は日本曹達(株)製商品名D-90として入手可能である。また、国際公開WO 02/081229号等に記載の化合物は、日本曹達(株)製商品名D-100として入手可能である。この他、特開平10-258577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物などの金属キレート型発色成分を含有することもできる。

本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の染料(染料

前駆体)の具体例を示す。また、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド
〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[c]フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)
フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)
フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフ
ルオラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニ
リノフルオラン

3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニ
リノフルオラン

3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロ
アニリノ)フルオラン

3-(N-エチル-p-トルイディノ)-6-メチル-7-アニリノフル
オラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノ

フルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2、4-ジメチル-6-[(4-ジメチルアミノ)アニリノ]-フルオラン
<フルオレン系ロイコ染料>

3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]

3, 6, 6'-トリス(ジエチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フタリド]

<ジビニル系ロイコ染料>

3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラブromoフタリド

3, 3'-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メト

キシフェニル) エテニル} - 4、5、6、7-テトラクロロフタリド

3, 3-ビス-〔1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル) エチレン-2-イル} - 4, 5, 6, 7-テトラブロモフタリド

3, 3-ビス-〔1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル) エチレン-2-イル} - 4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド
 <その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-7-(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-7-(4'-ニトロ)アニリノラクタム

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル} - 2, 2-ジニトリルエタン

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル} - 2-β-ナフトイルエタン

1, 1-ビス-〔2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル} - 2, 2-ジアセチルエタン

ビス-〔2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニル)-エテニル} - メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとして

は、前記のアクリル系ポリマーと鎖状コロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。特に鹼化度95%以下の部分鹼化ポリビニルアルコールを用いると、強い被膜が形成されて耐水性、印刷適性が向上し好ましい。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 β -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、4,4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1,2-ジ(3-

メチルフェノキシ)エチレン, 1, 2-ジフェノキシエチレン, ビス〔2-(4-メトキシフェノキシ)エチル〕エーテル, p-ニトロ安息香酸メチル, シュウ酸ジベンジル, シュウ酸ジ(p-クロロベンジル), シュウ酸ジ(p-メチルベンジル), テレフタル酸ジベンジル, p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル, ジ-p-トリルカーボネート, フェニル- α -ナフチルカーボネート, 1, 4-ジエトキシナフタレン, 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル, 4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

本発明で使用する填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。中でも平均粒径8~15 μm の水酸化アルミニウムは、ヘッドカス付着やスティッキングの防止に効果的であり好ましい。また、吸油量100ml/100g(JIS K5101)以上、BET比表面積150 m^2/g 以下且つ平均粒径5 μm のシリカを含有すると、感熱記録層内に空隙が生じてこの空隙部位に熔融物が吸収されと考えられ、ヘッドカスの発生を抑制することができ好ましい。このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキサールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホンニルジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1,

3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-メープチルフェニルブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2,3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホン、エポキシレジン等を添加することもできる。

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5～10部、填料0.5～10部程度が使用される。

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。特に優れた耐水性が求められる場合は、水塗布後のベック平滑度が30秒以上である原紙を支持体とすることも可能である。また、湿潤紙力増強剤等を添加して原紙の湿潤強度を高めたり、酸性紙よりも中性原紙が好ましく用いられる。

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で2～12 g/m²の範囲である。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けること

もできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

実施例

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び％は、特に断らない限り、それぞれ重量部及び重量％を表す。

実施例および比較例で得られた感熱記録体については次のような評価を行った。

[発色感度]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.25mJ/dot、0.34mJ/dotで印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計（アンバーフィルター使用）で測定した。

[耐水性]

感熱記録体の表面に水滴を1滴垂らし、10秒後にティッシュペーパーで1回擦って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

○：記録面の剥がれがほとんどない

△：記録面の剥がれが少しある

×：記録面の剥がれが多い

[印刷適性]

UVインクで感熱記録体の表面にRI印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

○：インクの抜けがほとんどない

△：インクの抜けが若干見られる

×：インクの抜けが多く見られる

[ヘッドカス]

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0.34 mJ/dotで印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無について次の基準で評価した。

○：ヘッドカス付着が見られない

△：ヘッドカス付着がほとんど見られない

×：ヘッドカス付着が見られる

評価項目中の捺印性は次の通りである。

[合成例1]

市販のJIS 3号水ガラス($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比3.22、 SiO_2 濃度28.5重量%)に純水を加えて、 SiO_2 濃度3.6重量%の珪酸ナトリウム水溶液を得た。別途用意された商品名アンバーライト120Bの陽イオン交換樹脂充填のカラムに、上記珪酸ナトリウム水溶液を通すことにより、 SiO_2 濃度3.60重量%、pH2.90、電導度580 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。

上記活性珪酸のコロイド水溶液888 g (SiO_2 含量32.0 g)をガラス製容器に投入し攪拌下に純水600 gを加えて、 SiO_2 濃度2.15重量%、pH3.07の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに10重量%の硝酸カルシウム水溶液(pH4.32)59 g (CaO含量2.02 g)を攪拌下に室温で添加し、30分間攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムはCaOとして SiO_2 に対して6.30重量%であった。

一方、平均粒子径(窒素吸着法/D2)20.5 nmの酸性球状シリカゾルスノーテックスO-40(日産化学工業(株)製)(比重1.289、粘度4.10 mPa·s、pH2.67、電導度942 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SiO_2 濃

度 40.1 重量%) 2000 g (SiO_2 含量 802 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 6.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、pH 4.73、 SiO_2 濃度 40.0 重量%の酸性シリカゾルを得た。

このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は、35.0 nm であり D_1/D_2 値は、1.71 であった。また、電子顕微鏡観察によると、このシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子間の結合、凝集は認められなかった。

前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に、上記 20.5 nm の酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30 分間攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比 A/B (重量比) が 25.1 であり、pH 3.60、電導度 $2580 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、混合液 (b) 中の全シリカ含量 ($A+B$) は SiO_2 濃度として 23.5 重量%であった。液中のカルシウムイオンは CaO として SiO_2 に対して 0.242 重量%であった。

次いで得られた混合液 (b) に 1.97 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 330 g を攪拌下に 10 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液 (c) は pH 9.22、電導度 $3266 \mu\text{S}/\text{cm}$ を示し、 SiO_2 濃度 21.5 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 163.5 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス製のオートクレーブに仕込み、145°C で攪拌下 3 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾル [鎖

状シリカゾルA]であり、 SiO_2 濃度21.5重量%含有し、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比200、 pH 9.62、比重1.141、粘度91.7 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、電導度3290 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、透過率59.0%であり、動的光散乱法による測定粒子径(D_1)は177 nmであった。従って、 D_1/D_2 比は8.63である。

[合成例2]

実施例1で得られたアルカリ性の混合液(c)1800 gをステンレス製オートクレーブに仕込み、135°Cで攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800 gを取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾル[鎖状シリカゾルB]であり、 SiO_2 濃度21.5重量%を含有し、 pH 9.56、比重1.141、粘度4.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、電導度3285 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、動的光散乱法による測定粒子径(D_1)は116 nmであった。従って、 D_1/D_2 比は5.66である。

[合成例3]

平均粒子径(シアーズ法/ D_3)5.6 nmの酸性シリカゾルスノーテックスOX S(日産化学工業(株)製)(比重1.062、粘度1.2 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 pH 2.90、電導度370 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SiO_2 濃度10.6重量%)151 g(SiO_2 含量16.0 g)をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水593 gを加え、 SiO_2 濃度2.15重量%、 pH 3.42の酸性シリカゾルとした。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径(D_1)は、14.4 nmであり、 D_1/D_3 値は2.57であった。次いで、これに10重量%の硝酸カルシウム水溶液(pH 4.32)31 g(CaO 含量1.06 g)を攪拌下に室温で添加し、30分間攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは CaO として SiO_2 に対して6.63重量%であった。

一方実施例1で使用した平均粒子径(D_2)20.5 nmの酸性球状シリカゾルとしてスノーテックスO-40 1000 g(SiO_2 含量401 g)

を別のガラス容器に投入し、これに5重量%の水酸化ナトリウム水溶液3.0 gを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行し、pH 4.73、SiO₂濃度40.0重量%の酸性シリカゾルを得た。

前記硝酸カルシウムを添加した平均粒子径5.0 nmの酸性シリカゾルに、上記平均粒子径20.5 nmの酸性シリカゾルを攪拌下に添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は、平均粒子径20.5 nmの酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量(A)と平均粒子径5.0 nmの酸性シリカゾル[混合液(a)]に由来するシリカ含量(B)の比A/B(重量比)が25.1であり、pH 4.07、電導度3050 μS/cmであり、混合液(b)中の全シリカ含量(A+B)はSiO₂濃度として23.5重量%であった。また液中のカルシウムイオンはCaOとしてSiO₂に対して0.254重量%であった。

次いで得られた混合液(b)に5.0重量%の水酸化ナトリウム水溶液65 gを攪拌下に5分間かけて添加し、更に1時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液(c)はpH 9.42、電導度3820 μS/cmを示し、SiO₂濃度22.6重量%、SiO₂/Na₂Oモル比163.5であった。この混合液(c)中にはシリカゲルの存在は観察されなかった。

次いで、上記アルカリ性の混合液(c)1800 gをステンレス製のオートクレーブに仕込み、140℃で攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800 gを取り出した。得られた液は微量のシリカゲルは存在したが、透明性コロイド色のシリカゾルであり、SiO₂濃度22.6重量%含有し、pH 9.57、比重1.148、粘度800 mPa·s、電導度3850 μS/cm、透過率56.9%であり、動的光散乱法による測定粒子径(D1)は194 nmであった。従って、D1/D2比は9.46である。

[合成例4]

合成例 1 に記載の SiO_2 濃度 3.60 重量%、 pH 2.91、電導度 $580 \mu\text{S}/\text{cm}$ の活性珪酸のコロイド水溶液を得た。

この活性珪酸のコロイド水溶液 532 g (SiO_2 含量 19.2 g) をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水 200 g を加えて、 SiO_2 濃度 2.62 重量%、 pH 3.02 の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 (pH 4.32) 35.4 g (CaO 含量 1.21 g) を攪拌下に室温で添加し、30 分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは CaO として SiO_2 に対して 6.32 重量%であった。

平均粒子径 (D_2) 37.0 nm の酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス-OML (日産化学工業 (株) 製) (比重 1.404、粘度 12.7 mPa·s、 pH 2.15、電導度 $2405 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SiO_2 濃度 50.0 重量%) 1600 g (SiO_2 含量 800 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 9.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、 pH 5.04、 SiO_2 濃度 49.7 重量%の酸性シリカゾルを得た。スノーテックス-OML の動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は 54.4 nm であり、 D_1/D_2 値は 1.47 であった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に上記平均粒子径 37.0 nm の酸性シリカゾルを攪拌下に添加し、30 分間攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比 A/B (重量比) が 42.1 であり、 pH は 4.03、電導度 $2900 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、混合液中の全シリカ含量 ($A+B$) は SiO_2 濃度として 34.6 重量%であった。液中のカルシウムイオンは CaO として SiO_2 に対して 0.148 重量%であった。

次いで得られた混合液 (b) に 10 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 40

gを攪拌下に5分間かけて添加し、更に1時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウムの添加により得られた混合液はpH9.24、電導度3920 μ S/cmを示し、SiO₂濃度34.0重量%、SiO₂/Na₂Oモル比245であった。この混合液(c)中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液(c)1800gをステンレス性オートクレーブに仕込み、150℃で攪拌下3時間加熱した後、冷却して内容物1800gを取り出した。得られた液はシリカゲルの存在は認められず、コロイド色のやや大きいシリカゾルであり、SiO₂濃度34.0重量%含有し、pH9.54、比重1.240、粘度42.9 mPa·s、電導度3685 μ S/cmであり、透過率24.1%、動的光散乱法による測定粒子径(D1)は155 nmであった。従って、D1/D2比は4.19であった。

[合成例5]

合成例1に記載の活性珪酸のコロイド水溶液560g(SiO₂含量20.2g)をガラス製容器に投入し、攪拌下に純水300gを加えて、SiO₂濃度2.34重量%、pH3.05の活性珪酸のコロイド水溶液とした。次いで、これに10重量%の硝酸カルシウム水溶液(pH4.32)37.2g(CaO含量1.27g)を攪拌下に室温で添加し、30分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムはCaOとしてSiO₂に対して6.30重量%であった。

一方、平均粒子径(窒素吸着法/D2)12.0 nmの酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス-O(日産化学工業(株)製)(比重1.126、粘度1.7 mPa·s、pH2.70、電導度390 μ S/cm、SiO₂濃度20.3重量%、Al₂O₃濃度430 ppm、Fe₂O₃濃度7 ppm、CaO濃度2 ppm、MgO濃度3 ppm)1440g(SiO₂含量292g)を別のガラス容器に投入し、これに5重量%の水酸化ナトリウム水溶液3.0gを攪拌下に添加し、30分攪拌を続行して、pH5.47、SiO

SiO_2 濃度 20.2 重量%の酸性シリカゾルを得た。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は 19.4 nm であり、 D_1/D_2 値は 1.62 であった。また、電子顕微鏡観察によるとこのシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子内の結合、凝集は認められなかった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸 [混合液 (a)] のコロイド水溶液に上記平均粒子径 12.0 nm の酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30 間分攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比 A/B (重量比) が 14.5 であり、pH は 4.25、電導度 $2600 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、混合液 (b) 中の全シリカ含量 ($A+B$) は SiO_2 濃度として 13.3 重量%であった。液中のカルシウムイオンは CaO として SiO_2 に対して 0.407 重量%であった。

次いで得られた混合液 (b) に 5.0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 11 g を攪拌下に 10 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液 (c) は pH 9.70、電導度 $3605 \mu\text{S}/\text{cm}$ を示し、 SiO_2 濃度 12.7 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 73.0 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス性オートクレーブに仕込み、 130°C で攪拌下 3 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾルであり、 SiO_2 濃度 12.7 重量%含有し、pH 10.03、比重 1.082、粘度 $79.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、電導度 $3635 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は 163 nm であった。従って、 D_1/D_2 比は 13.6 であった。

[合成例 6]

合成例 1 に記載の活性珪酸のコロイド水溶液 346 g (SiO_2 含量 12.5 g) をガラス製容器に投入し、次いで、これに 10 重量%の硝酸カルシウム水溶液 (pH 4.32) 41.4 g (CaO 含量 1.41 g) を攪拌下に室温で添加し、30 分攪拌を続行した。添加した硝酸カルシウムは CaO として SiO_2 に対して 11.28 重量%であった。

一方、平均粒子径 (窒素吸着法/ D_2) 12.0 nm の酸性球状シリカゾルとしてスノーテックス-O 25 (日産化学工業 (株) 製) (比重 1.160、粘度 2.9 mPa·s、 pH 2.60、電導度 1020 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 SiO_2 濃度 25.1 重量%) 2063 g (SiO_2 含量 517.8 g) を別のガラス容器に投入し、これに 5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 8.0 g を攪拌下に添加し、30 分攪拌を続行して、 pH 4.65、 SiO_2 濃度 25.0 重量%の酸性シリカゾルを得た。このシリカゾルの動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は 20.5 nm であり、 D_1/D_2 値は 1.71 であった。また、電子顕微鏡観察によるとこのシリカゾル中のコロイダルシリカ粒子は球状であり、単分散に近い分散を示し、コロイド粒子内の結合、凝集は認められなかった。前記硝酸カルシウムを添加した活性珪酸 [混合液 (a)] のコロイド水溶液に上記平均粒子径 12.0 nm の酸性球状シリカゾルを攪拌下に添加し、30 間分攪拌を続行した。

得られた混合液 (b) は、酸性球状シリカゾルに由来するシリカ含量 (A) と活性珪酸のコロイド水溶液 [混合液 (a)] に由来するシリカ含量 (B) の比 A/B (重量比) が 41.4 であり、 pH は 3.90、電導度 2600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、混合液 (b) 中の全シリカ含量 ($A+B$) は SiO_2 濃度として 21.6 重量%であった。液中のカルシウムイオンは CaO として SiO_2 に対して 0.267 重量%であった。

次いで得られた混合液 (b) に 5.0 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 1

55 g を攪拌下に 10 分間かけて添加し、更に 1 時間攪拌を続行した。この水酸化ナトリウム水溶液の添加により得られた混合液 (c) は pH 9.89、電導度 $3940 \mu\text{S}/\text{cm}$ を示し、 SiO_2 濃度 20.3 重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比 86.9 であった。この混合液 (c) 中には少量のシリカゲルが観察された。

次いで、上記アルカリ性の混合液 (c) 1800 g をステンレス性オートクレーブに仕込み、 138°C で攪拌下 5 時間加熱した後、冷却して内容物 1800 g を取り出した。得られた液は透明性コロイド色のシリカゾルであり、 SiO_2 濃度 20.3 重量% 含有し、pH 10.15、比重 1.130、粘度 $14.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、電導度 $3770 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、動的光散乱法による測定粒子径 (D_1) は 117 nm であった。従って、 D_1/D_2 比は 9.8 であった。

[実施例 1]

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ になるまで湿式磨砕を行った。

<顕色剤分散液>

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン	6.0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8 部
水	11.2 部

<染料分散液>

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	3.0 部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9 部
水	3.9 部

<増感剤分散液>

ステアリン酸アミド (平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$)	6.0 部
-------------------------------------	-------

10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

上記の各分散液を下記に示す割合で混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量 50 g/m^2 の上質紙に乾燥後の塗布量が 6 g/m^2 となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が $200 \sim 600$ 秒になるように処理し、感熱記録体を得た。

顔色剤分散液	36.0部
染料分散液	13.8部
増感剤分散液	36.0部
水酸化アルミニウム 5.0%分散液	26.0部
ステアリン酸亜鉛 3.0%分散液	6.7部
アクリル系ポリマー A (固形分 40%)	20.0部

単量体組成 (比率)

メタクリル酸メチル	30部
アクリル酸ブチル	70部
ビニルトリメチルシラン	2部
アクリロニトリル	5部

合成例 1 の鎖状コロイダルシリカ (SiO_2 濃度 21.5%)	20.0部
--	-------

[実施例 2]

合成例 2 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 3]

合成例 3 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 4]

合成例 4 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 5]

合成例 5 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 6]

合成例 6 の鎖状コロイダルシリカを用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 7]

感熱記録層の形成において、合成例 1 の鎖状コロイダルシリカ 20.0 部の代わりに、合成例 1 の鎖状コロイダルシリカゾルを平膜式限外濾過装置を用いて、分画分子量 5 万の限外濾過膜により、室温で脱塩と濃縮を行い、アンバーライト 120 B 陽イオン交換樹脂により処理した、酸性 (pH 2~4) の鎖状コロイダルシリカ 20.0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[実施例 8]

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグラインダーで、平均粒径が 0.5 μ m になるまで湿式研磨を行った。

<顕色剤分散液>

ジフェニルスルホン架橋型化合物 (日本曹達 (株) 製: 商品名 D-90)

6.0 部

10%ポリビニルアルコール水溶液

18.8 部

水

11.2 部

<染料分散液>

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

(ODB-2)

3.0 部

36

10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9部
------------------	------

水	3.9部
---	------

<増感剤分散液>

ステアリン酸アミド（平均粒径0.4 μ m）	6.0部
----------------------------	------

10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
------------------	-------

水	11.2部
---	-------

上記の各分散液を下記に示す割合で混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量50g/m²の上質紙に乾燥後の塗布量が6g/m²となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が200～600秒になるように処理し、感熱記録体を得た。なお、実施例8～13で用いられるアクリル系ポリマーの組成を表2に示す。

顕色剤分散液	36.0部
--------	-------

染料分散液	13.8部
-------	-------

増感剤分散液	36.0部
--------	-------

水酸化アルミニウム50%分散液	26.0部
-----------------	-------

ステアリン酸亜鉛30%分散液	6.7部
----------------	------

アクリル系ポリマーaの水性エマルジョン（固形分40%）	20.0部
-----------------------------	-------

コロイダルシリカ	5.0部
----------	------

（クラリアントジャパン（株）製、商品名クレボゾール40R12、平均粒径12nm）

[実施例9～13]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマーaに代えてアクリル系ポリマーb～gの水性エマルジョン（各固形分40%）を用いた以外は、実施例8と同様にして感熱体を得た。

[比較例1]

感熱記録層の形成において、鎖状コロイダルシリカを配合せず、アクリル系ポリマー A を 20 部とした以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 2]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー A 20.0 部の代わりに、10%ポリビニルアルコール(クラレ(株)製;商品名 PVA117)40 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

[比較例 3]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー 20.0 部とコロイダルシリカ 20.0 部の代わりに、アクリルエマルジョン/コロイダルシリカ複合型樹脂(クラリアントポリマー(株)製;商品名モビニール 8020、固形分 40%)20 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

アクリル系ポリマーの組成および実施例比較例の構成を表 1 及び表 2 に、得られた感熱記録体の評価の結果を表 3 に示す。

表 1

実施例		鎖状コロイダルシリカ (D1 : 動的散乱法、D2 : BET の略)				アクリル系 ポリマー
		D1	D2	D1/D2	pH	
1	合成例 1 (鎖状)	177nm	20.5nm	8.63	9.62	A
2	合成例 2 (鎖状)	116nm	20.5nm	5.66	9.56	//
3	合成例 3 (鎖状)	194nm	20.5nm	9.46	9.57	//
4	合成例 4 (鎖状)	155nm	37.0nm	4.19	9.54	//
5	合成例 5 (鎖状)	163nm	12.0nm	13.6	10.03	//
6	合成例 6 (鎖状)	117nm	12.0nm	9.8	10.15	//
7	合成例 1' (酸性)	177nm	20.5nm	8.63	2.5	//
比較例						
1	無し					A
2	合成例 1 (鎖状)	177nm	20.5nm	8.63	9.62	PVA-117
3	複合型					モビニール 8020

表 2

アクリル系ポリマー 単量体			配合割合
実施例 8	a	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
実施例 9	b	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	40
		アクリル酸メチル	60
		ビニルトリメトキシシラン	5
実施例 10	c	メタクリル酸メチル	80
		アクリル酸プロピル	20
		ビニルトリメチルシラン	2
実施例 11	e	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
		スチレン	20
実施例 12	f	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	40
		アクリル酸メチル	60
		ビニルトリメトキシシラン	5
		N-メチロールアクリルアミド	50
実施例 13	g	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
		スチレン	20
		アクリロニトリル	50

表 3

	発色感度 (1)/(2)	耐水性	印刷 適性	ヘッド カス
実施例 1	0.91/1.23	○	○	○
実施例 2	0.88/1.20	○	○	○
実施例 3	0.85/1.19	○	○	○
実施例 4	0.87/1.25	○	○	○
実施例 5	0.83/1.23	○	○	○
実施例 6	0.85/1.23	○	○	○
実施例 7	0.88/1.30	○	△	△
実施例 8	/1.25	○	○	○
実施例 9	/1.22	○	○	○
実施例 10	/1.27	○	○	○
実施例 11	/1.25	○	○	○
実施例 12	/1.17	△	△	○
実施例 13	/1.29	○	○	○
比較例 1	0.70/1.19	○	×	×
比較例 2	0.72/1.10	×	○	×
比較例 3	0.85/1.29	×	×	×

表 3 の発色感度 (1)/(2)における(1)は 0.25mJ/dot で(2)は 0.34mJ/dot で測定したものを示す。

産業上の利用の可能性

本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものであり、かつ画像の耐熱性も良好である。また、ヘッドカス付着の発生がなく印字走行性に優れるとともに捺印性も備え、極めて実用的価値が高い。

請求の範囲

1. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体。
2. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにアクリルニトリルを含む請求の範囲 1 記載の感熱記録体。
3. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにスチレンを含む請求の範囲 1 または 2 記載の感熱記録体。
4. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中にアクリル系ポリマーと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体。
5. 前記鎖状構造を有するコロイダルシリカが、平均粒子径 $10 \sim 50 \text{ nm}$ の球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径 ($D_1 \text{ nm}$) と球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径(窒素吸着法による測定粒子径($D_2 \text{ nm}$))の比 D_1 / D_2 が 3 以上であって、この D_1 は $50 \sim 500 \text{ nm}$ であり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつながった数珠状コロイダルシリカ粒子である請求項の範囲 4 記載の感熱記録体。
6. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、感熱記録層に単量体成分として少なくともアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカ

とを含有し、さらに該コロイダルシリカが鎖状構造を有することを特徴とする感熱記録体。

7. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにアクリルニトリルを含む請求の範囲6記載の感熱記録体。

8. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにスチレンを含む請求の範囲6または7記載の感熱記録体。

9. 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーと鎖状構造を有するコロイダルシリカとを含有する感熱記録体であって、該鎖状構造を有するコロイダルシリカが、平均粒子径10～50nmの球状コロイダルシリカ粒子とこの球状コロイダルシリカ粒子を接合する金属酸化物含有シリカからなり、動的光散乱法による測定粒子径(D1nm)と球状コロイダルシリカ粒子の平均粒子径(窒素吸着法による測定粒子径(D2nm))の比D1/D2が3以上であって、このD1は50～500nmであり、球状コロイダルシリカ粒子が一平面内のみにつながった数珠状コロイダルシリカ粒子であることを特徴とする感熱記録体。

10. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにアクリルニトリルを含む請求の範囲9記載の感熱記録体。

11. 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにスチレンを含む請求の範囲9または10記載の感熱記録体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-254251 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-260534 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 September, 2001 (25.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2003-41086 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 July, 2004 (06.07.04)Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-152972 A (Hoechst Gosei Kabushiki Kaisha), 31 August, 1984 (31.08.84), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 6-143822 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 24 May, 1994 (24.05.94), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 9-142016 A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 5-574 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 08 January, 1993 (08.01.93), Full text & US 5208208 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/28, B41M5/30, B41M5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5-254251 A (荒川化学工業株式会社) 1993. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2001-260534 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 09. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2003-41086 A (ダイセル化学工業株式会社) 2003. 02. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 07. 2004

国際調査報告の発送日

20. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 59-152972 A (ヘキスト合成株式会社) 1984. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 6-143822 A (日本化薬株式会社) 1994. 05. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 9-142016 A (王子製紙株式会社) 1997. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-574 A (三菱製紙株式会社) 1993. 01. 08, 全文 & US 5208208 A	1-11